



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11240108 A**(43) Date of publication of application: **07.09.99**

(51) Int. Cl.

**B32B 25/08**  
**B60C 5/00**  
**B60C 5/14**(21) Application number: **10043498**(22) Date of filing: **25.02.98**(71) Applicant: **YOKOHAMA RUBBER CO  
LTD:THE**(72) Inventor: **WATANABE JIRO  
KANARI DAISUKE  
NEMOTO HIDEO  
YAMAUCHI SHIGERU**(54) **LAMINATE AND TIRE USING THE SAME**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a laminate utilizing a self-adhesive compsn. eliminating the foaming of a self-adhesive using a styrenic copolymer having a double bond and capable of obtaining uniform film moldability and a tire using the laminate.

**SOLUTION:** A laminate is obtained by integrating a thermoplastic resin film, a self-adhesive compsn.

containing a styrenic copolymer having a double bond and either one of a vulcanizer or a vulcanizing accelerator and a laminating material comprising an unvulcanized rubber compsn. at a time of vulcanization. The thermoplastic resin film comprises a thermoplastic elastomer compsn. wherein a vulcanized rubber copolymer is dispersed in a thermoplastic resin matrix. A tire uses this laminate.

**COPYRIGHT: (C)1999,JPO**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-240108

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月7日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 3 2 B 25/08

B 3 2 B 25/08

B 6 0 C 5/00

B 6 0 C 5/00

G

5/14

5/14

A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-43498

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月25日

(71) 出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋 5 丁目36番11号

(72) 発明者 渡邊 次郎

神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72) 発明者 金成 大輔

神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72) 発明者 根本 秀雄

神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外 3 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層体およびこれを使用したタイヤ

(57) 【要約】

【課題】 2重結合を有するスチレン系共重合体を用いる粘接着剤の発泡をなくし、かつ、均一なフィルム成形性を得ることを可能にした粘接着剤組成物を利用した積層体およびタイヤの提供。

【解決手段】 A：熱可塑性樹脂フィルム、B：2重結合を有するスチレン系共重合体と加硫剤または加硫促進剤のいずれかを含有粘接着剤組成物、およびC：未加硫ゴム組成物からなる積層物をゴムの加硫時に一体化した積層体およびタイヤ。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 A：熱可塑性樹脂フィルム、B：2重結合を有するスチレン系共重合体と加硫剤または加硫促進剤のいずれかを含む粘接着剤組成物、およびC：未加硫ゴム組成物からなる積層物をゴムの加硫時に一体化した積層体。

【請求項2】 請求項1の積層体を使用したタイヤ。

【請求項3】 前記熱可塑性樹脂フィルムが、熱可塑性樹脂マトリックスに加硫ゴム成分が分散した熱可塑性エラストマー組成物である請求項1または2に記載の積層体およびタイヤ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、発泡がなく、安定した熱可塑性樹脂／ゴムからなる積層体が成形できる特定組成の粘接着剤組成物を用いた積層体およびそれを使用したタイヤに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 本発明者等は、先に、帯状または円筒状の単層または多層の熱可塑性フィルムを空気透過防止層とする空気入りタイヤの製造において、熱可塑性フィルムの接合部または熱可塑性フィルムの相対するタイヤ部材との間の少なくとも一部に、当該タイヤ部材のゴム成分および熱可塑性フィルムの表面層のポリマー成分との臨界面張力差がそれぞれ3mN/m以下のポリマー成分を含む粘接着剤組成物を適用してなる空気入りタイヤの製造方法に係る発明を提示した（特願平7-108666号）。この発明にあつては、前記粘接着剤組成物として、未加硫ゴム系、ウレタン系、アクリル系、およびスチレン系材料等から選ばれる粘接着剤と架橋剤（加硫剤）および粘着付与剤を含むものを使用するものであった。しかしながら、前記粘接着剤に2重結合を有するスチレン系共重合体を用いた場合には、この粘接着剤組成物中に加硫剤を入れないとタイヤ成形時に粘接着剤が発泡して、その発泡部分を起点としたフィルムクラックが発生したり、また、十分に加硫剤を入れておくと粘接着剤組成物を混合する際にポリマーと加硫剤が反応するため粘度が高くなりすぎてフィルム出しができなかったり、フィルム出しができてゲル分が粒状になってフィルムに穴があいてしまうという問題が発生した。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 したがって、本発明では、熱可塑性樹脂フィルムと未加硫ゴム組成物との間に介在させて、これらを強固に接合し、かつ成形時に発泡がなく、また安定した熱可塑性樹脂／ゴムからなる積層体を成形することができる、2重結合を有するスチレン系共重合体を粘接着剤として含む粘接着剤組成物を提供すること、更に、当該粘接着剤組成物を用いた積層体およびタイヤを提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、A：熱可塑性樹脂フィルム、B：2重結合を有するスチレン系共重合体と加硫剤または加硫促進剤のいずれかを含む粘接着剤組成物、およびC：未加硫ゴム組成物からなる積層物をゴムの加硫時に一体化した積層体、並びにこの積層体を使用したタイヤが提供される。

【0005】 また、本発明によれば、前記熱可塑性樹脂フィルムが、熱可塑性樹脂マトリックスに加硫ゴム成分が分散した熱可塑性エラストマー組成物である前記積層体およびタイヤが提供される。

## 【0006】

【発明の実施の形態】 本発明では、熱可塑性樹脂フィルムと未加硫ゴム組成物からなる積層体またはタイヤを得るに当って、これらの間に粘接着剤フィルム層として介在させて使用する2重結合を有するスチレン系粘接着剤にあつては、該粘接着剤中に予め加硫剤または加硫促進剤のいずれかだけを混入しておき、使用時にこの粘接着剤組成物をフィルム化して前記両部材間に配置して、これらをゴム加硫時に一体化すると、極めて安定した粘接着剤フィルムが成形でき、また、その加硫時には、前記粘接着剤中に混入しておかなかった方の加硫剤または加硫促進剤がゴム組成物側から粘接着剤側に移行してきて十分な加硫を与え、強固に接合することが可能になることを見出したものである。

【0007】 本発明による粘接着剤組成物に用いられる2重結合を有するスチレン系共重合体としては、当該技術分野で公知の酸変性またはエポキシ化変性スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体等が含まれる。また、この粘接着剤組成物中に混入して用いられる加硫剤には、一般的なゴム加硫剤を用いることができ、例えば、具体的にはイオウ系としては粉末イオウ、沈降イオウ、高分散性イオウ、表面処理イオウ、不溶性イオウ、ジモルホリン・ジサルファイド、アルキル・フェノール・ジサルファイドなどを、例えば1～4phr（粘接着剤100重量部当りの重量部、以下同じ）程度、過酸化合物系として、例えばベンゾイル・パーオキシド、*t*-ブチル・ヒドロ・パーオキシド、2,4-ジクロロ・ジベンゾイル・パーオキシド、2,5-ジメチル-2,5ジ（*t*-ブチル・パーオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチル・ヘキサン-2,5ジ（パーオキシルベンゾエート）を例えば1～15phr程度、その他として、*p*-キノンジオキシム、*p*-ジベンゾイル・キノン・ジオキシム、テトラクロロ-*p*-ベンゾキノン、ポリ-*p*-ジニトロソベンゼン（1～10phr程度）などがあげられる。

【0008】 また、同じく加硫促進剤としては、一般的なゴム加硫促進剤を、例えば0.5～30phr用いることができる。具体的にはアルデヒド・アンモニウム系（例えばヘキサメチレンテトラミン）、グアニジン系（例えばジフェニル・グアニジン）、チアゾール系（例えば2

ーメルカプトベンゾチアゾール、およびそのZn塩、シクロヘキシルアミン塩、ジベンゾチアジルスルファイド)、スルフェンアミド系(例えばシクロヘキシル・ベンゾチアジルスルフェンアミド、N-オキシジエチレン・ベンゾチアジール-2-スルフェンアミド、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、2-(チモルポリニル・ジチオ)ベンゾチアゾール)、チウラム系(例えばテトラメチルチウラム・ジサルファイド、テトラエチルチウラム・ジサルファイド、テトラメチルチウラム・モノサルファイド、ジペンタメチレンチウラム・テトラサルファイド)、ジチオ酸塩系(例えばZn-ジメチル・ジチオカーバメート、Zn-ジエチル・ジチオカーバメート、Zn-ジ-n-ブチル・ジチオカーバメート、Zn-エチル・フェニル・ジチオカーバメート、Te-ジエチル・ジチオカーバメート、Cu-ジメチル・ジチオカーバメート、Fe-ジメチル・ジチオカーバメート、ピペコリン・ピペコリル・ジチオカーバメート)、チオウレア系(例えばエチレン・チオウレア、ジエチル・チオウレア)などをあげることができる。

【0009】前記粘着剤組成物には、加硫促進助剤(活性剤)を使用する方が望ましい。加硫促進助剤としては、一般的なゴム助剤を用いることができ、例えば亜鉛華(1~10phr程度)、ステアリン酸、オレイン酸(0.5phr~10phr程度)などがあげられる。

【0010】また、前記粘着剤組成物には、粘着付与剤(タッキファイヤー)を用いることが好ましい。粘着付与剤としては、一般の粘着剤、接着剤等に用いられる任意のものを、例えば10~200phr程度用いることができる。具体的には、例えば(a)ロジン系樹脂(ガムロジン、トール油ロジン、ウッドロジンなどのロジン;水添ロジン、不均化ロジン、重合ロジン、マレイン化ロジンなどの変性ロジン)、ロジングリセリンエステル(エステルガム)、水添ロジン・グリセリンエステルなどのロジンエステル;および(b)テルペンフェノール樹脂などの極性基を有する樹脂や、極性基を有しない樹脂、例えばαピネン主体、βピネン主体、ジペンテン(リモネン)主体などのテルペン樹脂;および芳香族炭化水素変性テルペン樹脂などの天然物およびその誘導体、並びに例えば(c)脂肪族系、脂環族系、芳香族系などの石油樹脂;(d)クマロン・インデン樹脂;

(e)スチレン系、置換スチレン系などのスチレン系樹脂などの重合系樹脂や例えば(f)アルキルフェノール樹脂、ロジン変性フェノール樹脂などのフェノール系樹脂;(g)キシレン樹脂などの縮合系樹脂をあげることができる。

【0011】本発明における積層体およびタイヤを構成する熱可塑性樹脂フィルム材料としては、例えば、以下のような熱可塑性樹脂およびこれらのまたはこれらを含む任意の樹脂混合物を挙げることができる。ポリアミド

系樹脂(例えばナイロン6(N6)、ナイロン66(N66)、ナイロン46(N46)、ナイロン11(N11)、ナイロン12(N12)、ナイロン610(N610)、ナイロン612(N612)、ナイロン6/6共重合体(N6/66)、ナイロン6/66/610共重合体(N6/66/610)、ナイロンMXD6

(MXD6)、ナイロン6T、ナイロン6/6T共重合体、ナイロン66/PP共重合体、ナイロン66/PPS共重合体)、ポリエステル系樹脂(例えばポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンイソフタレート(PEI)、PET/PEI共重合体、ポリアリレート(PAR)、ポリブチレンナフタレート(PBN)、液晶ポリエステル、ポリオキシアルキレンジイミドジ酸/ポリブチレートテレフタレート共重合体などの芳香族ポリエステル)、ポリニトリル系樹脂(例えばポリアクリロニトリル(PAN)、ポリメタアクリロニトリル、アクリロニトリル/スチレン共重合体(AS)、メタアクリロニトリル/スチレン共重合体、メタアクリロニトリル/スチレン/ブタジエン共重合体)、ポリメタアクリレート系樹脂(例えばポリメタアクリル酸メチル(PMMA)、ポリメタアクリル酸エチル)、ポリビニル系樹脂(例えば酢酸ビニル、ポリビニルアルコール(PVA)、ビニルアルコール/エチレン共重合体(EVOH)、ポリ塩化ビニリデン(PDVC)、ポリ塩化ビニル(PVC)、塩化ビニル/塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニリデン/メチルアクリレート共重合体)、セルロース系樹脂(例えば酢酸セルロース、酢酸酪酸セルロース)、フッ素系樹脂(例えばポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリフッ化ビニル(PVF)、ポリクロロテトラフルオロエチレン(PCTFE)、テトラフルオロエチレン/エチレン共重合体(ETFE))、イミド系樹脂(例えば芳香族ポリイミド(PI))などを挙げることができる。

【0012】また、本発明に用いられる熱可塑性樹脂フィルムとしては、上記の熱可塑性樹脂にエラストマーをブレンドしたフィルムでもよい。前記熱可塑性樹脂とブレンドすることができるエラストマー成分としては、熱可塑性樹脂成分とブレンドした状態で組成物をなし、結果として所定の空気透過係数およびヤング率を有するものであれば、その種類および量は特に限定されない。

【0013】この熱可塑性樹脂とブレンドするエラストマーとしては、例えば、ジエン系ゴムおよびその水添物(例えば、NR、IR、エポキシ化天然ゴム、SBR、BR(高ジスBR及び低ジスBR)、NBR、水素化NBR、水素化SBR)、オレフィン系ゴム(例えば、エチレンプロピレンゴム(EPDM、EPM)、マレイン酸変性エチレンプロピレンゴム(M-EPM)、IIR、イソブチレンと芳香族ビニル又はジエン系モノマー共重合体)、アクリルゴム(ACM)、アイオノマー、

含ハロゲンゴム（例えば、Br-IIR、Cl-IIR、イソブチレンパラメチルスチレン共重合体の臭素化物（Br-IPMS）、CR、ヒドリンゴム（CHR・CHC）、クロロスルホン化ポリエチレン（CSM）、塩素化ポリエチレン（CM）、マレイン酸変性塩素化ポリエチレン（M-CM）、シリコンゴム（例えば、メチルビニルシリコンゴム、ジメチルシリコンゴム、メチルフェニルビニルシリコンゴム）、含イオウゴム（例えば、ポリスルフィドゴム）、フッ素ゴム（例えば、ビニリデンフルオライド系ゴム、含フッ素ビニルエーテル系ゴム、テトラフルオロエチレン-プロピレン系ゴム、含フッ素シリコン系ゴム、含フッ素ホスファゼン系ゴム）、熱可塑性エラストマー（例えば、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、エステル系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー）などを挙げることができ、2種以上であってもよい。

【0014】前記した特定の熱可塑性樹脂とエラストマー成分との相溶性が異なる場合は、第3成分として適当な相溶化剤を添加するのが好ましい。系に相溶化剤を混合することにより、熱可塑性樹脂とエラストマー成分との界面張力が低下し、その結果、分散層を形成しているゴムの粒子が微細になることから両成分の特性はより有効に発現されることになる。そのような相溶化剤としては一般的に熱可塑性樹脂およびエラストマー成分の両方または片方の構造を有する共重合体、あるいは熱可塑性樹脂またはエラストマー成分と反応可能なエポキシ基、カルボニル基、ハロゲン基、アミノ基、オキサゾリン基、水酸基等を有した共重合の構造をとるものとして行うことができる。これらは混合される熱可塑性樹脂とエラストマー成分の種類によって選定すればよいが、通常使用されるものにはスチレン/エチレン・ブチレンブロック共重合体（SEBS）およびそのマレイン酸変性物、EPDM/EPDM/スチレンまたはEPDM/アクリロニトリルグラフト共重合体およびそのマレイン酸変性物、スチレン/マレイン酸共重合体、反応性フェノキシ等を挙げることができる。かかる相溶化剤の配合量には特に限定はないが、好ましくはポリマー成分（熱可塑性樹脂とエラストマー成分の総和）100重量部に対して、0.5～10重量部がよい。

【0015】熱可塑性樹脂とエラストマーとをブレンドする場合の特定の熱可塑性樹脂（A）とエラストマー成分（B）との組成比は、特に限定はなく、フィルムの厚さ、耐空気透過性、柔軟性のバランスで適宜決めればよいが、好ましい範囲は重量比（A）/（B）で10/90～90/10、更に好ましくは15/85～90/10である。

【0016】本発明に係わる熱可塑性エラストマー組成物は、上記必須ポリマー成分に加えて、本発明のタイヤ用熱可塑性エラストマー組成物の必要特性を損なわない

範囲で前記した相溶化剤ポリマーなどの他のポリマーを混合することができる。他ポリマーを混合する目的は、熱可塑性樹脂とエラストマー成分との相溶性を改良するため、材料のフィルム成型加工性を良くするため、耐熱性向上のため、コストダウンのため等であり、これに用いられる材料としては、例えば、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）、ABS、SBS、ポリカーボネート（PC）等が挙げられる。また、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン共重合体、そのマレイン酸変性体、またはそのグリシジル基導入体なども挙げることができる。本発明に係わる熱可塑性エラストマー組成物には、更に一般的にポリマー配合物に配合される充填剤、カーボンブラック、石英粉体、炭酸カルシウム、アルミナ、酸化チタンなどを所定の空気透過係数及びヤング率の要件を損なわない限り任意に配合することもできる。

【0017】また、前記エラストマー成分は熱可塑性樹脂との混合の際、動的に加硫することもできる。動的に加硫する場合の加硫剤、加硫助剤、加硫条件（温度、時間）等は、添加するエラストマー成分の組成に応じて適宜決定すればよく、特に限定されるものではない。加硫剤としては、一般的なゴム加硫剤（架橋剤）を用いることができる。具体的には、イオン系加硫剤としては粉末イオウ、沈降イオウ、高分散性イオウ、表面処理イオウ、不溶性イオウ、ジモルフォリンジサルファイド、アルキルフェノールジサルファイド等を例示でき、例えば、0.5～4 phr [ゴム成分（ポリマー）100重量部あたりの重量部]程度用いることができる。

【0018】また、有機過酸化物系の加硫剤としては、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、2,4-ビクロロベンゾイルパーオキシド、2,2,4,4-テトラメチルジチオカーバメート、Cu-ジメチルジチオカーバメート、Fe-ジメチルジチオカーバメート、ビペコリンビペコリルジチオカーバメート等、チオウレア系加硫促進剤としては、エチレンチオウレア、ジエチルチオウレア等を挙げることができる。

【0019】また、加硫促進剤としては、一般的なゴム用助剤を併せて用いることができ、例えば、亜鉛華（5 phr 程度）、ステアリン酸やオレイン酸およびこれらのZn塩（2～4 phr 程度）等が使用できる。熱可塑性エラストマー組成物の製造方法は、予め熱可塑性樹脂成分とエラストマー成分（ゴムの場合は未加硫物）とを2軸混練押出機等で熔融混練し、連続相（マトリックス相）を形成する熱可塑性樹脂中にエラストマー成分を分散相（ドメイン）として分散させることによる。エラストマー成分を加硫する場合には、混練下で加硫剤を添加し、エラストマー成分を動的に加硫させてもよい。また、熱可塑性樹脂またはエラストマー成分への各種配合剤（加硫剤を除く）は、上記混練中に添加してもよいが、混練の前に予め混合しておくことが好ましい。熱可

塑性樹脂とエラストマー成分の混練に使用する混練機としては、特に限定はなく、スクリュウ押出機、ニーダ、バンバリミキサー、2軸混練押出機等が使用できる。なかでも熱可塑性樹脂とエラストマー成分の混練およびエラストマー成分の動的加硫には、2軸混練押出機を使用するのが好ましい。更に、2種類以上の混練機を使用し、順次混練してもよい。熔融混練の条件として、温度は熱可塑性樹脂が熔融する温度以上であればよい。また、混練時の剪断速度は $1000 \sim 7500 \text{ sec}^{-1}$ であるのが好ましい。混練全体の時間は30秒から10分、また加硫剤を添加した場合には、添加後の加硫時間は15秒から5分であるのが好ましい。上記方法で作製された熱可塑性エラストマー組成物は、次に押出し成形またはカレンダー成形によってシート状のフィルムに形成される。フィルム化の方法は、通常の熱可塑性樹脂または熱可塑性エラストマーをフィルム化する方法によればよい。

【0020】このようにして得られるフィルムは、熱可塑性樹脂(A)のマトリックス中にエラストマー成分(B)が分散相(ドメイン)として分散した構造をとる。かかる状態の分散構造をとることにより、熱可塑の加工が可能となり、かつベルト補強層としてのフィルムに十分な柔軟性と連続相としての樹脂層の効果により十分な剛性を併せ付与することができると共に、エラストマー成分の多少によらず、成形に際し、熱可塑性樹脂と同等の成形加工性を得ることができるため、通常の樹脂用成形機、即ち押出し成形、またはカレンダー成形によって、フィルム化することが可能となる。

【0021】熱可塑性樹脂のフィルムは、単層でも、または、例えば特開平6-40207号公報に記載のようなフィルムの両面にポリオレフィン系、脂肪族ポリアミド系またはウレタン系樹脂の接着層を設けた多層フィルムを用いてもよく、更に本願出願人の出願に係る特願平7-55929号出願に記載のように、少なくとも2種の低相溶性熱可塑性樹脂のブレンド物を押出延伸成形して製造した一つの低通気性熱可塑性樹脂から成る扁平状ポリマー配向物を他の熱可塑性樹脂のマトリックス中に分散せしめて成るフィルムを用いることもできる。

【0022】このような熱可塑性樹脂フィルムをタイヤの空気透過防止層として用いる場合、空気透過係数が $25 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下、好ましくは $5 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下である。空気透過係数の下限は特にないが、事実上は $0.05 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ である。空気透過量を $25 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下にすることによって空気透過防止層の厚さを従来の空気透過防止層の厚さの1/2以下にすることができる。一方、ヤング率は500MPa以下、好ましくは10~300MPa、厚さが0.02~1.0mm、好ましくは0.05~0.5mmである。ヤング率が500MPa超では、走行時

のタイヤ変形に追従できないので好ましくない。

【0023】本発明における積層体およびタイヤを構成する未加硫ゴム組成物には、従来からタイヤ用等のゴム材料として一般に使用されている任意のゴム組成物、例えば、NR、IR、BR、SBR等のジエン系ゴム、ハロゲン化ブチルゴム、エチレン-プロピレン共重合ゴム、スチレン系エラストマー等にカーボンブラック、プロセスオイル、加硫剤等の配合剤を添加したゴム組成物とすることができる。特に未加硫ゴム組成物中の加硫剤あるいは加硫促進剤が、粘接着剤側に移行して、粘接着剤の加硫を行なう機構であることから、未加硫ゴム組成物中の加硫剤あるいは加硫促進剤は加硫中に移行しやすいものがよい。移行の速度は、ポリマーへの溶解度、濃度、配、分子量等によって異なるが、特に、イオウあるいは、低分子量の加硫促進剤は、加硫中に十分に粘接着剤中へ移行できる。

【0024】本発明による積層体は、次のようにして製造される。まず、所定のスチレン系粘接着剤に所定の加硫剤または加硫促進剤のいずれかを配合し、更に所定の粘着付与剤、加硫促進剤等を配合して、十分に混練する。次いで、この粘接着剤組成物を押出成形によって厚さ $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 50 \mu\text{m}$ にフィルム化して、別途成形した熱可塑性樹脂フィルムとラミネーションにより合わせる。 $5 \mu\text{m}$ 以下では、フィルム化が難しく、また $100 \mu\text{m}$ 以上では、加硫剤あるいは加硫促進剤が十分に粘接着剤中に移行できないからである。また、この積層体は、前記粘接着剤組成物と熱可塑性樹脂組成物を2層押出法によって得てもよい。しかる後に、この熱可塑性樹脂フィルム/粘接着剤フィルムからなる積層体を所定の未加硫ゴム組成物と合わせて加硫すれば、本発明の積層体を得る。

【0025】また、本発明によるタイヤも、次のような一般的方法によって製造することができる。まず、所定の熱可塑性樹脂フィルムと所定の粘接着剤層とを予め積層させておいた帯状物を、タイヤ成形用のドラム上に円筒状に貼り着ける。その上に、未加硫ゴム組成物からなるカーカス層、ベルト層、トレッド層等の通常のタイヤ製造に用いられる部材を順次貼り重ね、ドラムを抜き去ってグリーンタイヤとする。次いで、このグリーンタイヤを常法に従って加熱加硫することにより、所望のタイヤを得る。

【0026】

【実施例】以下、実施例および比較例に従って更に本発明を説明するが、本発明の技術的範囲をこれらの実施例に限定するものでないことは言うまでもない。

【0027】以下の実施例および比較例における粘接着剤組成物に用いた各配合成分には、次の市販品を用いた。

ESBS(エポキシ化SBS):エポフレンド1010(ダイセル製)

SBS (スチレン・ブタジエン・スチレン) : タフブレ  
ン315 (旭化成製)

SEPS (スチレン・エチレン・プロピレン・スチレ  
ン) : セプトン2063 (クラレ製)

エポキシ化エチレン酢酸ビニル : ボンドファースト20  
B (住友化学製)

マレイン酸変性エチレンエチルアクリレート : Nポリマ  
ーA1600 (日本石油化学製)

ロジンエステル : ベンセルAD (荒川化学製)

イオウ : 粉末イオウ (軽井沢製練所製)

TOTN : ノクセラーTOT-N (大内新興化学製)

CZ : ノクセラーCZ-G (大内新興化学製)

亜鉛華 : 亜鉛華#3 (正同化学製)

ステアリン酸 : ビーズステアリン酸 (日本油脂製)

#### 【0028】粘接着剤組成物の調製

表Iに示した配合成分を、ドライブレンドし、その後2  
軸混練機に投入し、110℃の条件で混練した。混練物  
はストランド状に押し出し、水冷した後、樹脂用ベレタイ  
ザーでペレット化した。このようにして実施例1~7お  
よび比較例1~4の粘接着剤組成物を調製した。

【0029】前記により得られた粘接着剤組成物の物性  
試験 (溶融粘度、フィルム成形性、接着強度、タック  
力) およびその応用試験を、以下のとおりに実施し、評  
価した。

#### 【0030】溶融粘度試験

粘接着剤の溶融粘度は、キャピラリーレオメータ (東洋  
精機製) で温度120℃、剪断速度250 S<sup>-1</sup>の条件で  
測定した。使用したダイは、直径1mm、長さ10mmのオリ  
フィス付のものである。

#### 【0031】フィルム成形性試験

110℃の押出成形機の先端に幅400mmのT型ダイを  
取付け、上記粘接着剤を30μmの厚さに押し出し、フィ  
ルム化した。この際に、30μmの粘接着剤フィルムが  
問題なく成形できたものを○とし、また、30μmのフィ  
ルムが成形できなかったものを×とした。

#### 【0032】接着試験

##### (1) フィルム配合および調製法

(フィルム配合)

<熱可塑性樹脂成分>

ナイロン11 : 30重量部

ナイロン6/66 : 10重量部

<エラストマー成分>

Br-IPMS : 60重量部

<加硫系成分>

ZnO : 0.3重量部

ステアリン酸亜鉛 : 1.2重量部

ステアリン酸 : 0.6重量部

(注)

ナイロン11 : リルサンBMN O (アトケム製)

ナイロン6/66 : アミランCM6001

Br-IPMS : EXXPRO 98-4 (エクソン化  
学製)

ZnO : 亜鉛華3号 (正同化学製)

ステアリン酸亜鉛 : (正同化学製)

ステアリン酸 : ビーズステアリン酸NY (日本油脂製)

(フィルムの調製) 予め、Br-IPMSおよび加硫剤  
成分をバンバリーミキサーにて4分間混練し、その後、  
エラストマー成分をゴムベレタイザーにてペレット化す  
る。さらに、熱可塑性樹脂成分とゴムペレットをドライ  
ブレンドし、230℃に設定した2軸混練機に投入し  
た。エラストマー成分と熱可塑性樹脂を十分に混練しな  
がら、エラストマー成分を加硫することにより熱可塑性  
エラストマー組成物を得る。この熱可塑性エラストマー  
組成物を400mm幅Tダイ押出機にて100μmのフィ  
ルムに成形した。このようにして作製したフィルムはヤ  
ング率50MPa、空気透過率 $1.7 \times 10^{-12} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ であった。

#### 【0033】(2) カーカス用ゴム配合および調製法 (カーカス用ゴム配合)

20 NR : 65重量部

SBR : 20重量部

BR : 15重量部

カーボンブラック (FEF) : 50重量部

アロマオイル : 8重量部

ZnO : 5重量部

ステアリン酸 : 3重量部

RD : 1重量部

DM : 1重量部

イオウ : 2重量部

30 (注)

NR : RSS#1

SBR : ニポール1502 (日本ゼオン製)

BR : ニポールBR1220 (日本ゼオン製)

カーボンブラック (FEF) : HTC100 (中部カー  
ボン製)

アロマオイル : コウモレックス300 (日本石油製)

ZnO : 銀嶺亜鉛華 (東邦亜鉛製)

ステアリン酸 : ルナックYA (花王製)

RD (老化防止剤) : ノクラック224 (大内新興化学  
製)

40 DM (加硫促進剤) : ノクセラーDM (大内新興化学  
製)

イオウ : 粉末イオウ (軽井沢精練所製)

(カーカス用ゴムシートの調製) 上記カーカス用ゴム配  
合を密閉型ミキサーにて亜鉛華と加硫促進剤とイオウ以  
外の原料を混合したマスターバッチを作製した。標準の  
混合時間は3.5分で、放出温度は150℃であった。  
オープンロールにて残りの配合剤をマスターバッチに添  
加し、未加硫の試験ゴムシートを調製した。

50 【0034】(3) 試験方法

接着用のサンプルは、布補強ゴム／カーカス用ゴム／粘接着剤／フィルム／布補強ゴムの順に積層したものを180℃で10分間加硫し、加硫した積層シートを幅25mmの短冊状に切断した。短冊状サンプルを剥離試験装置に取り付け、試験機のつかみ具の移動速度を50.0±5.0mm/分として、試験フィルムと試験ゴム間の剥離強度を測定した。その他の試験は、JIS K6256に準じた。

### 【0035】粘着（タッキネス）試験

（測定条件）基準試料（上部）寸法：12.7mm×152mm

圧着加重	：4.90N
剥離速度	：120mm/分
圧着時間	：0秒
温度	：20℃
湿度	：65%

### 【0036】加硫時発泡状況試験

上記の熱可塑性エラストマー組成物と粘接着剤からなる2層フィルムを粘接着剤側をカーカスゴムと合わせて積層させ、180℃、10分間加硫した。加硫後、粘接着剤が全く発泡していないものを○、発泡が観察されたものを×とした。

### 【0037】タイヤ耐久試験

試験タイヤは以下のようにして作製した。上記の熱可塑性エラストマー組成物と粘接着剤からなる2層フィルムを、熱可塑性エラストマー組成物側を内側にしてタイヤ成形用ドラム上に円筒に貼りつける。その上に未加硫ゴムからなるカーカス層、ベルト層、トレッド層等の通常のタイヤ製造に用いられる部材を順次貼り重ね、ドラムを抜き去ってグリーンタイヤとする。次いで、このグリーンタイヤを常法に従って、加熱加硫することにより、

30

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
<ポリマー> ESBS (エポキシ化SBS) SBS (スチレン・ブタジエン・スチレン) SEPS (スチレン・エチレン・プロピレン・スチレン) エポキシ化エチレン酢酸ビニル マレイン酸変性エチレンエチルアクリレート	100	50 50	50 50	50 50	70 30	70	70
<タッキファイヤー> ロジンエステル	50	50	50	50	50	50	50
<加硫剤> イオウ	1.5	1.5					
<加硫促進剤> TOTN CZ			5	2	2	2	2
<促進助剤> 亜鉛華 ステアリン酸	4 2	4 2	4 2	4 2	4 2	4 2	4 2
<<結果>> 溶融粘度 (poise at 120℃, 250/S) フィルム成形性 (厚さ30μm)	33000 ○	22000 ○	18000 ○	21000 ○	25000 ○	17000 ○	28000 ○
接着強度 対カーカス (N/cm) 対フィルム (N/cm)	40.5 40.1	41.2 40.4	41.5 40.4	40.8 42.2	40.8 40.9	42.2 41.1	41.6 42.2
タック力 (N) 対カーカス	20.3	22.1	22.3	22.2	21.3	20.8	20.5
加硫時発泡状況	○	○	○	○	○	○	○
タイヤ耐久試験	○	○	○	○	○	○	○

\* 予め作製しておいた上記熱可塑性エラストマーフィルムに表I配合の粘接着剤をTダイフィルム押出成形する際に90℃の熱ロールでラミネートさせ、2層フィルムを作製しておく。そして、この2層フィルムを測定器の上部サンプル取付位置に取付け、フィルムの粘接着剤側を下部に置いたカーカスに圧着させ、それを引き剥すときの力をタック力とした。測定は、(株)東洋精機製作所製PICMAタックテスターを用いて下記条件で測定した。

20 所望の空気入りタイヤを製造した。次に耐久試験は、165SR13スチールラジアルタイヤ（リム13×41/2-J）を使用し、空気圧を200kPaとして、1500ccクラスの乗用車に装着して、4名乗車時相当荷重（65kg/人）を与え、実路上を2万km走行する。走行後に、タイヤをリムから外してタイヤ内面のライナー層を目視観測する。ライナー層にクラック、目視できるしわ、ライナー層の剥離・浮き上がりがあるものを不合格（×）、ないものを合格（○）と判定する。

### 【0038】実施例1～7および比較例1～4

以上の各種粘接着剤組成物を用いた測定および評価結果を表Iに示す。

### 【0039】

### 【表1】



【0040】

【表2】

表 1 (続き)

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
<ポリマー> BSBS (エポキシ化SBS) SBS (スチレン・ブタジエン・スチレン) SEPS (スチレン・エチレン・プロピレン・スチレン) エポキシ化エチレン酢酸ビニル マレイン酸変性エチレンエチルアクリレート <タックファイヤー> ロジンエステル <加硫剤> イオウ <加硫促進剤> TBM CZ <促進剤> 亜鉛華 ステアリン酸	100	100	50 50	50 50
<結果> 溶解粘度 (poise at 120°C, 250/S) フィルム成形性 (厚さ30μm) 接着強度 対カーカス (N/cm) 対フィルム (N/cm) タック力 (N) 対カーカス 加硫時発泡状況 タイヤ耐久試験	18000 ○ 39.6 12.2 21.8 ×	26000 ○ 14.4 25.8 24.1 ×	45000 × 38.5 23.3 15.2 —	20000 ○ 41.2 40.1 20.6 ×
	発泡部クラック		発泡部クラック	発泡部クラック

【0041】以上の結果より、2重結合を有するスチレン系共重合体と、加硫剤または加硫促進剤を組合せることにより、発泡のない積層体ができ、これは、タイヤとしての耐久性にも優れていることがわかる。一方、比較例1, 2のように、架橋をしないポリマーだけで、粘接着剤を構成した場合や、比較例4のように全く加硫剤を入れない場合には、粘接着剤が、積層体加硫時に発泡してしまい、そこが起点となって耐久試験時フィルム破壊が発生する。さらに、比較例3のように、加硫剤、加硫促進剤の双方を投入した場合には、2軸混練にて、粘接着剤を混合する際に既に架橋が始まりフィルム化すらも

できないことが観察された。

【0042】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明による粘接着剤組成物を使用すれば、発泡がなく、安定した粘接着剤フィルムが成形でき、また、これを接合層として熱可塑性樹脂フィルムとゴム部材との間の接合に用いた積層体およびタイヤとなせば、その接合部に粘接着剤の粒部分、発泡部分に起因するフィルムクラック等が全くな

30

く、接着強度の高い信頼性の高い製品を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 山内 茂

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内